



TITLE:

Studies on sol-gel-derived monolithic porous polyorganosiloxanes(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Hayase, Gen

CITATION:

Hayase, Gen. Studies on sol-gel-derived monolithic porous polyorganosiloxanes. 京都大学, 2014, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18096>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2018-07-05に公開

学位論文の要約

題目 Studies on sol-gel-derived monolithic porous polyorganosiloxanes

(ゾルーゲル法によるモノリス型多孔性有機ポリシロキサンに関する研究)

氏名 早瀬 元

序論

有機-無機ハイブリッド材料である有機ポリシロキサンは、ケイ素-酸素骨格と有機官能基を併せもち、シリコーンとして広く利用されている。さまざまな研究が行われてきたが、高い疎水性により水溶液系中での相分離制御が難しいことから、ゾルーゲル法による作製はあまり行われてこなかった。本研究では界面活性剤による相分離抑制を利用したモノリス型多孔体の作製法と物性について報告する。

軽量で優れた断熱性と高い可視光透過性をもつエアロゲルは、省エネルギー材料としての期待が高まっている。しかし、骨格構成単位の弱い結合に由来する物理的脆弱性や、高温高压という特殊条件での超臨界乾燥を必要とするなど、実用化に向けての課題も多い。これまでにゲル網目構造の改変や、繊維状・薄膜状添加成分との複合化による強化などが試みられてきたが、熱伝導や可視光透過性を犠牲にしない力学強度の向上は難しく、根本的な解決策が得られていなかった。近年開発されたポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) を骨格とするエアロゲルは高い柔軟性をもち、超臨界乾燥を必要としないという特徴がある。本研究では、出発組成が PMSQ の物性に及ぼす影響を調べ、可視光透過性と低熱伝導率を両立しうる微細構造の制御指針を明らかにすることを目的とした。また、様々な組成で混合した 3 官能性および 2 官能性ケイ素アルコキシドを前駆体とし、酸-塩基 2 段階ゾルーゲル反応をカチオン性界面活性剤による相分離制御下で行うことで、柔軟多孔体「マシュマロゲル」を新たに作製した。この合成系では、出発組成によってゲルの微細構造やシロキサン結合による架橋数の分布を制御し、密度・力学特性を変化させることが可能である。また、ケイ素アルコキシド上の置換基の種類を変更することによって、ゲル網目に様々な有機官能基を導入し、撥油性などの機能付加を試みた。

塩化 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いた PMSQ エアロゲルの作成と構造・物性制御

メチルトリメトキシシラン (MTMS) を前駆体とする系では、界面活性剤を加え

て PMSQ ネットワークの相分離を効果的に抑制することで、均質なメソ孔 (~50 nm) をもつモノリス型多孔体を得ることができた。カチオン性界面活性剤・塩化 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) を用いた系では、反応中に触媒となる酢酸や尿素のゲルの微細構造に及ぼす影響を明らかにし、出発組成によって PMSQ エアロゲルの可視光透過率やヤング率を向上させる指針を明らかにした。

Pluronic F127 を界面活性剤に用いて細孔径を制御した PMSQ エアロゲルにおける気体圧力と熱伝導率の関係

ノニオン性界面活性剤 Pluronic F127 を相分離制御に用いた系では、界面活性剤添加量を変化させることでスピノーダル分解型相分離が生じ、細孔径などの微細構造が数百倍の空間スケールにわたって変化することが分かった。この自己相似的な細孔構造変化を利用することで、エアロゲル多孔体の気相熱伝導率に関する理論モデルについて実証実験を行った。ガス圧を変化させながら多孔体パネルの熱伝導率を測定したところ、理論予測とよい一致が得られた。また、組成を最適化することにより、 $15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という極めて低い熱伝導率を示す透明エアロゲルが、超臨界乾燥を用いずに得られることを示した。

高断熱性、曲げ性、超撥水性をもつ PMSQ-セルロースナノファイバー複合エアロゲル

CTAC を相分離制御のための界面活性剤として用いて作製された PMSQ エアロゲルの出発組成に対し、少量のセルロースナノファイバーを加えることで機械特性の向上を試みた。得られたゲルは PMSQ エアロゲルのもつ高断熱性や超撥水性を維持したまま、作製過程における収縮率の減少や曲げ可能な力学特性をもつなど、ゲルネットワーク中の機械特性が向上した。

メチルトリメトキシシラン-ジメチルジメトキシシランを前駆体として用いた新しい柔軟エアロゲル/キセロゲル

3 官能性ケイ素アルコキシド・MTMS と 2 官能性アルコキシド・ジメチルジメトキシシラン (DMDMS) を前駆体に用い、界面活性剤 CTAC により相分離を制御することで、柔軟な多孔性モノリス体 (マシュマロゲル) を得た。出発組成による物性の変化を詳細に調べた。前駆体中の 3 官能性ケイ素アルコキシドに対する 2 官能性アルコキシドの割合を増加させることで、相分離傾向増大による構造の粗大化が

見られた。2 官能性アルコキシドが 15 %以上の組成では、得られたゲルは高い柔軟性を示し、破断を伴わない大変形が可能であった。50 %以上では不均一な析出が生じ、モノリス体は得られなかった。得られた材料はウレタンフォームなどの材料に比べて可聴域における高い吸音性を示した。

厳しい環境下でも油-水分離媒体として使用可能なマシュマロ状マクロ多孔体の簡易合成

マシュマロゲルの骨格構造の凹凸や重合体自身の疎水性により、モノリス体の表面・切断面は超撥水性を示すとともに、水・有機液体の 2 相液体から有機液体相のみを迅速に吸収することがわかった。MTMS と DMDMS を前駆体に用いて得られたゲルは-130 °C から 315 °C まで広い温度域で力学特性などの物性を維持した。また、MTMS や DMDMS 以外の 3 官能性・2 官能性アルコキシドの組み合わせでも同様のゲルが得られることを明らかにした。

チオール-エンクリック反応を表面に施すことで得られる超撥水性・超撥油性マシュマロ状マクロ多孔性ゲル

前駆体にビニルトリメトキシシランおよびビニルメチルジメトキシシランを用いることで、骨格表面にビニル基を有するマシュマロゲルを作製した。このビニル基に、パーフルオロアルキル部位をもつチオールを結合させることにより、超撥油性表面をもつモノリス体を得られた。ビニル基を表面にもつマシュマロゲルは簡易な方法で表面修飾が可能であり、表面機能を設計できることを示した。

結論

界面活性剤を用いて相分離を適切に制御することで、均質な微細構造をもつモノリス型多孔性有機ポリシロキサンを得た。出発組成における溶媒、触媒、界面活性剤の濃度により微細構造が変化し、力学特性や可視光透過率をはじめとする物性の制御が可能となる。適切な組成を選択することで、超臨界乾燥過程を必要としない透明断熱エアロゲルや、水-油分離媒体を作製した。均質な細孔をもつ柔軟多孔体の前例は少なく、科学・産業両面から今後の発展が期待できる。